

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-264607

(43)Date of publication of application : 01.11.1988

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/64

(21)Application number : 62-300072

(71)Applicant :

TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.11.1987

(72)Inventor :

MURATA MASAHIDE

IMAI MASABUMI

FURUHASHI HIROYUKI

MARUYAMA KOJI

UENO HIROSHI

(30)Priority

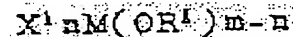
Priority number : 61308534 Priority date : 26.12.1986 Priority country : JP

(54) PREPARATION OF CATALYST INGREDIENT FOR POLYMERIZATION OF OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title catalyst ingredient which is excellent in particle property and has a polymn. performance on a practical use level, by bringing a specified magnesium-containing solid, with a halogen-containing alcohol, an electron don compd. and a titanium compd.

CONSTITUTION: Metallic magnesium, a halogenated hydrocarbon of formula RX (where R is 1W20 alkyl, aryl, cycloalkyl; X is a halogen) and a compd. of the formula as shown (where X1 is H, a halogen, a 1W20C hydrocarbon group; M is B, C, Al, Si, P; R1 is a 1W20C hydrocarbon group; m is the valence of M; $m > n \geq 0$) are brought into contact with each other at 0W250° C for 0.5W20hr to give a magnesium-containing solid. This solid is brought into contact with a halogen-containing alcohol (e.g. 2-chloroethanol) at -20W+150° C for 0.1W100hr to give a solid product. The solid product is then brought into contact with an electron don compd. (e.g. formic acid) and a titanium compd. (e.g. TiCl4) at 0W200° C for 0.5W20hr to give a catalyst ingredient for the polymn. of olefins, which has a BET specific surface area of 10W1,000m2/g and a pore volume of 0.05W5cm3/g.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264607

⑪ Int. Cl.⁴

C 08 F 10/00
4/64

識別記号

MFG
101

庁内整理番号

8319-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分の製造法

⑮ 特 願 昭62-300072

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)12月26日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-308534

⑳ 発 明 者	村 田	昌 英	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番2-233号
㉑ 発 明 者	今 井	正 文	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番3-342号
㉒ 発 明 者	古 橋	裕 之	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番6号
㉓ 発 明 者	丸 山	耕 司	埼玉県上福岡市中央2丁目13番8号
㉔ 発 明 者	上 野	廣	埼玉県比企郡滑川町大字羽尾398番地の1
㉕ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社		東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
㉖ 代 理 人	弁理士 内 田 明		外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン重合用触媒成分の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属マグネシウム、

(2) 一般式 RX で表わされるハロゲン化炭化水素、

[但し、 R は炭素数1~20個のアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 X はハロゲン原子を示す。]

(3) 一般式 $X^1_nM(OR^1)_{m-n}$ の化合物

[但し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20個の炭化水素基、 M は銅系、炭素、アルミニウム、珪素又は硼原子、 R^1 は炭素数1~20個の炭化水素基、 m は M の原子価、 $m > n \geq 0$ を示す。]

を接触させることによつて得られるマグネシウム含有固体

を、(4)ハロゲン含有アルコールと接触させ、次いで(5)電子供与性化合物及び(6)チタン化合物と

接触させることからなるオレフィン重合用触媒成分の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はオレフィン重合用触媒成分の製造法に関する。

従来の技術

チタン等の遷移金属成分をマグネシウム化合物を含む担体に担持したマグネシウム担持型オレフィン重合用触媒は知られている。ここで用いられる担体は機械的に粉砕した後用いられることが多く、この場合得られる重合用触媒、ひいては重合体の粒子形状が不揃いとなる。

最近、担体の粒子形状を改良する試みがいくつかなされている。例えば、塩化マグネシウムの水溶液又は溶解した塩化マグネシウム水和物($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)を噴霧乾燥して球形の粒子とする方法(特開昭49-65999号、同52-38590号、同54-41985号公報)、金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及びア

ルコール等の電子供与性化合物を接触させる方法(特開昭51-64586号公報)、有機マグネシウム化合物とオルトケイ酸のエステルを反応させる方法、金属マグネシウム、オルトケイ酸のエステル及びハロゲン化炭化水素を互いに反応させる方法(特開昭53-146292号公報)等の提案がなされているが、担体及び触媒の粒子形状は或る程度改良されるものの、触媒活性は不満足である。

又、本発明者らは先に金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び一般式 $X_mC(OR)_4-m$ の化合物を接触させることによつて粒子形状が揃つたオレフィン重合用担体となるマグネシウム含有固体が得られることを見出し(特開昭56-125407号公報)、この固体に電子供与性化合物及びチタン化合物を担持した触媒成分を開発した(特開昭56-34707号公報)が、この触媒の重合活性になお問題がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、粒子形状に優れ、かつ重合性能が

[但し、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20個の炭化水素基、 M は銅素、炭素、アルミニウム、珪素又は硼原子、 R^1 は炭素数1~20個の炭化水素基、 m は M の原子価、 $m > n \geq 0$ を示す。]

を接触させることによつて得られるマグネシウム含有固体

を、(i)ハロゲン含有アルコールと接触させ、次いで(ii)電子供与性化合物及び(iii)チタン化合物と接触させることからなるオレフィン重合用触媒成分の製造法を要旨とする。

担体調製の原料

(i) 金属マグネシウム

金属マグネシウムはどのようなものでもよいが、特に粉末状、チップ状のものが好適である。これらの金属マグネシウムは、使用するに当つて、不活性の炭化水素、例えば炭素数6~8個の飽和の脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素で洗浄後、窒素等の不活性ガスの存在下、加熱乾燥するのが望ましい。

実用レベルのオレフィン重合用触媒成分を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、鋭意研究を行つた結果、前記の特開昭56-125407号公報や特開昭53-146292号公報に記載されているマグネシウム含有固体を、更にハロゲン含有アルコールと接触させることによつて得られるマグネシウム含有固体に、電子供与性化合物及びチタン化合物を接触して得た触媒成分が本発明の目的を達成し得ることを見出して本発明を完成した。

発明の要旨

すなわち、本発明は

- (i) 金属マグネシウム、
- (ii) 一般式 RX で表わされるハロゲン化炭化水素、
- [但し、 R は炭素数1~20個のアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 X はハロゲン原子を示す。]
- (iii) 一般式 $X^1_nM(OR^1)_{m-n}$ の化合物

(ii) ハロゲン化炭化水素

一般式 RX で表わされるハロゲン化炭化水素のうち、好ましい化合物は R が炭素数1~8個のアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基の塩素化又は臭素化炭化水素である。具体的にはメチル、エチル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -オクチル及びシクロヘキシルクロライド並びにプロマイド、クロロベンゼン、 o -クロロトルエン等である。

(iii) 一般式 $X^1_nM(OR^1)_{m-n}$ の化合物

式において、 M 、 X^1 、 R^1 、 m 及び n は前記と同意義である。又、 X^1 は炭素数1~20個のハロゲン置換炭化水素基でもよい。 X^1 が炭化水素基のとき、 X^1 と R^1 は同じでも異つてもよい。以下、上記一般式の化合物を単にアルコキシ化合物という。

炭化水素基としてはメチル、エチル、プロピル、 1 -プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、 2 -エチルヘキシル、デシル等のアルキル基、シクロペンチル、シクロ

ヘキシル、メチルシクロヘキシル等のシクロアルキル基、アリル、プロペニル、ブチニル等のアルケニル基、フェニル、トリル、キシリル等のアール基、フェネチル、3-フェニルプロピル等のアルアルキル等が挙げられる。これらの中でも、特に炭素数1~10個のアルキル基が望ましい。以下、アルコキシ化合物の具体例を挙げる。

① M が炭素の場合の化合物

式 $C(OR^1)_4$ に含まれる $C(OCH_3)_4$, $C(C_2H_5)_4$, $C(OC_2H_7)_4$, $C(OC_4H_9)_4$, $C(O-1-C_4H_9)_4$, $C(OC_6H_{13})_4$, $C(OC_8H_{17})_4$; 式 $X^1C(OR^1)_3$ に含まれる $HC(OCH_3)_3$, $HC(OC_2H_5)_3$, $HC(OC_2H_7)_3$, $HC(OC_4H_9)_3$, $HC(O-1-C_4H_9)_3$, $HC(OC_6H_{13})_3$, $HC(OC_8H_{17})_3$; 式 $CH_3C(OR^1)_3$ に含まれる $CH_3C(OCH_3)_3$, $CH_3C(OC_2H_5)_3$, $C_2H_5C(OCH_3)_3$, $C_2H_5C(OC_2H_5)_3$, $C_6H_{11}C(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5C(OCH_3)_3$, $C_6H_5C(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5C(OC_4H_9)_3$, $C_7H_7C(OC_2H_5)_3$, $C_8H_9C(OC_2H_5)_3$; 式 $CH_2BrC(OR^1)_2$ に含まれる $CH_2BrC(OCH_3)_2$, $CH_2BrC(OC_2H_5)_2$, $CH_3CHBrC(OC_2H_5)_2$, $CH_3CHClC(OC_2H_5)_2$;

$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $CH_3C_6H_4Si(OC_2H_5)_2$, $CHCl_2SiH(OC_2H_5)_2$, $CCl_2SiH(OC_2H_5)_2$, $CH_3BrSi(OC_2H_5)_2$, $CH_3ISiH(OC_2H_5)_2$; 式 R_3SiOR^1 に含まれる $(CH_3)_3SiOCH_3$, $(CH_3)_3SiOC_2H_5$, $(CH_3)_3SiOC_4H_9$, $(CH_3)_3SiOC_6H_5$, $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$, $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ 。

③ M が酸素の場合の化合物

式 $B(OR^1)_3$ に含まれる $B(OC_2H_5)_3$, $B(OC_4H_9)_3$, $B(OC_6H_{13})_3$, $B(OC_8H_{17})_3$ 。

④ M がアルミニウムの場合の化合物

式 $Al(OR^1)_3$ に含まれる $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_2H_7)_3$, $Al(O-1-C_4H_9)_3$, $Al(OC_6H_{13})_3$, $Al(OC_8H_{17})_3$ 。

⑤ M が硫黄の場合の化合物

式 $P(OR^1)_3$ に含まれる $P(OCH_3)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(OC_4H_9)_3$, $P(OC_6H_{13})_3$, $P(OC_8H_{17})_3$ 。

(イ) ハロゲン含有アルコール

本発明で用いられるハロゲン含有アルコールは、一分子中に一個又は二個以上の水酸基を有するモノ又は多価アルコール中の、水酸

$ClC(OC_2H_5)_3$, $ClC(OC_2H_5)_2$, $ClC(OC_2H_7)_3$, $ClC(O-1-C_4H_9)_3$, $ClC(OC_6H_{13})_3$, $ClC(OC_8H_{17})_3$; 式 $X^1C(OR^1)_2$ に含まれる $CH_2CH(OCH_3)_2$, $CH_2CH(OC_2H_5)_2$, $CH_2(OCH_3)_2$, $CH_2(OC_2H_5)_2$, $CH_3C_6H_4CH(OC_2H_5)_2$, $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$, $CCl_2CH(OC_2H_5)_2$, $CH_2BrCH(OC_2H_5)_2$, $CH_2ICH(OC_2H_5)_2$, $C_6H_5CH(OC_2H_5)_2$ 。

② M が珪素の場合の化合物

式 $Si(OR^1)_4$ に含まれる $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $Si(O-1-C_4H_9)_4$, $Si(OC_6H_{13})_4$, $Si(OC_8H_{17})_4$, $Si[O-CH_2CH(C_2H_5)C_6H_5]_4$, $Si(OC_6H_5)_4$; 式 $RSi(OR^1)_3$ に含まれる $HSi(OC_2H_5)_3$, $HSi(OC_4H_9)_3$, $HSi(OC_6H_{13})_3$, $HSi(OC_8H_{17})_3$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $CH_3Si(OC_4H_9)_3$, $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, $C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, $C_6H_5Si(OC_4H_9)_3$, $ClSi(OCH_3)_3$, $ClSi(OC_2H_5)_3$, $ClSi(OC_4H_9)_3$, $ClSi(OC_6H_5)_3$, $BrSi(OC_2H_5)_3$; 式 $R_2Si(OR^1)_2$ に含まれる $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$, $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$,

基以外の任意の一個又は二個以上の水素原子がハロゲン原子で置換された化合物を意味する。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、弗素原子が挙げられるが、塩素原子が望ましい。

それら化合物を例示すると、2-クロロエタノール、1-クロル-2-プロパノール、3-クロル-1-プロパノール、1-クロル-2-メチル-2-プロパノール、4-クロル-1-ブタノール、5-クロル-1-ペンタノール、6-クロル-1-ヘキサノール、3-クロル-1,2-プロパンジオール、2-クロルシクロヘキサノール、4-クロルベンズヒドロール、(m, o, p)-クロルベンジルアルコール、4-クロルカチコール、4-クロル-(m, o)-クレゾール、6-クロル-(m, o)-クレゾール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、クロルヒドロキノン、2-ベンジル-4-クロルフェノール、4-クロル-1-ナフトール、(m, o, p)-クロ

ルフェノール、*p*-クロル- α -メチルベン
 ジルアルコール、2-クロル-4-フェニル
 フェノール、6-クロルテモール、4-クロ
 ルレゾルシン、2-ブロムエタノール、3-
 ブロム-1-プロパノール、1-ブロム-2-
 -プロパノール、1-ブロム-2-ブタノー
 ル、2-ブロム-*p*-クレゾール、1-ブロ
 ム-2-ナフトール、6-ブロム-2-ナフ
 トール、(*m, o, p*)-ブロムフェノール、4-
 -ブロムレゾルシン、(*m, o, p*)-フロロフ
 エノール、*p*-イオドフェノール：2,2-ジ
 クロルエタノール、2,3-ジクロル-1-ブ
 ロパノール、1,3-ジクロル-2-プロパノ
 ール、3-クロル-1-(α -クロルメチル)
 -1-プロパノール、2,3-ジブロム-1-ブ
 ロパノール、1,3-ジブロム-2-プロパ
 ノール、2,4-ジブロムフェノール、2,4-
 ジブロム-1-ナフトール：2,2,2-トリク
 ロルエタノール、1,1,1-トリクロル-2-
 プロパノール、 β, β, β -トリクロル-tert-

ブタノール、2,3,4-トリクロルフェノール、
 2,4,5-トリクロルフェノール、2,4,6-ト
 リクロルフェノール、2,4,6-トリブロムフ
 エノール、2,3,5-トリブロム-2-ヒドロ
 キシトルエン、2,3,5-トリブロム-4-ヒ
 ドロキシトルエン、2,2,2-トリフルオロエ
 タノール、 α, α, α -トリフルオロ- α -クレ
 ゾール、2,4,6-トリイオドフェノール：2,
 3,4,6-テトラクロルフェノール、テトラク
 ロルハイドロキノン、テトラクロルビスフェ
 ノールA、テトラブロムビスフェノールA、
 2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノ
 ール、2,3,5,6-テトラフルオロフェノール、
 テトラフルオロレゾルシン等が挙げられる。

付 電子供与性化合物

電子供与性化合物としては、カルボン酸類、
 カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、
 カルボン酸ハロゲン化物、アルコール類、エ
 ーテル類、ケトン類、アミン類、アミド類、
 ニトリル類、アルデヒド類、アルコール類、

有機基と炭素もしくは酸素を介して結合した
 媒、ヒ素およびアンチモン化合物、ホスホア
 ミド類、チオエーテル類、チオエステル類、
 炭酸エステル等が挙げられる。これのうちカ
 ルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸
 エステル類、カルボン酸ハロゲン化物、アル
 コール類、エーテル類が好ましく用いられる。

カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、
 プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カ
 プロン酸、ビバリン酸、アクリル酸、メタク
 リル酸、クロトン酸等の脂肪族モノカルボン
 酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジ
 ビン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸
 等の脂肪族ジカルボン酸、酒石酸等の脂肪族
 オキシカルボン酸、シクロヘキササンモノカル
 ボン酸、シクロヘキサセンモノカルボン酸、シ
 ス-1,2-シクロヘキササンジカルボン酸、シ
 ス-4-メチルシクロヘキサセン-1,2-ジカ
 ルボン酸等の脂環式カルボン酸、安息香酸、
 トルイル酸、アニス酸、*p*-第三級ブチル安

息香酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸等の芳香族モ
 ノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テ
 レフタル酸、ナフタル酸、トリメリット酸、ヘ
 ミメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、
 メリット酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げ
 られる。

カルボン酸無水物としては、上記のカルボ
 ン酸類の酸無水物が使用し得る。

カルボン酸エステルとしては、上記のカル
 ボン酸類のモノ又は多価エステルが使用する
 ことができ、その具体例として、ギ酸ブチル、
 酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酪酸イソブチ
 ル、ビバリン酸プロピル、ビバリン酸イソブ
 チル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチ
 ル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソ
 ブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソ
 ブチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチ
 ル、コハク酸ジイソブチル、グルタル酸ジエ
 チル、グルタル酸ジブチル、グルタル酸ジイ
 ソブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシ

ン酸ジブチル、セバシン酸ジイソブチル、マ
レイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マ
レイン酸ジイソブチル、フマル酸モノメチル、
フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソブチル、
酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジ
イソブチル、シクロヘキササンカルボン酸エチ
ル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-
トルイル酸メチル、p-第三級ブチル安息香
酸エチル、p-アニス酸エチル、α-ナフト
エ酸エチル、α-ナフトエ酸イソブチル、ケ
イ皮酸エチル、フタル酸モノメチル、フタル
酸モノブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸
ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル
酸ジオクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、
フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、
イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジイソ
ブチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル
酸ジブチル、ナフタル酸ジエチル、ナフタル
酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリ
メリット酸トリブチル、ビロメリット酸テトラメ

ンカルボン酸クロリド、シクロヘキササンカル
ボン酸ブロミド、1-シクロヘキサセンカルボ
ン酸クロリド、シス-4-メチルシクロヘキサ
センカルボン酸クロリド、シス-4-メチル
シクロヘキサセンカルボン酸ブロミド、塩化ベ
ンゾイル、臭化ベンゾイル、p-トルイル酸
クロリド、p-トルイル酸ブロミド、p-ア
ニス酸クロリド、p-アニス酸ブロミド、α-
ナフトエ酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、
ケイ皮酸ブロミド、フタル酸ジクロリド、フ
タル酸ジブロミド、イソフタル酸ジクロリド、
イソフタル酸ジブロミド、テレフタル酸ジク
ロリド、ナフタル酸ジクロリドが挙げられる。
又、アジピン酸モノメチルクロリド、マレイ
ン酸モノエチルクロリド、マレイン酸モノメ
チルクロリド、フタル酸ブチルクロリドのよ
うなジカルボン酸のモノアルキルハロゲン化
物も使用し得る。

アルコール類は、一般式 ROH で表わされる。
式において R は炭素数 1 ~ 12 個のアルキル、

テル、ビロメリット酸テトラエチル、ビロメリ
ット酸テトラブチル等が挙げられる。

カルボン酸ハロゲン化物としては、上記の
カルボン酸類の酸ハロゲン化物が使用すること
ができ、その具体例として、酢酸クロリド、
酢酸ブロミド、酢酸アイオダイド、プロピオ
ン酸クロリド、酪酸クロリド、酪酸ブロミド、
酪酸アイオダイド、ピバリン酸クロリド、ピ
バリン酸ブロミド、アクリル酸クロリド、ア
クリル酸ブロミド、アクリル酸アイオダイド、
メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミ
ド、メタクリル酸アイオダイド、クロトン酸
クロリド、マロン酸クロリド、マロン酸ブロ
ミド、コハク酸クロリド、コハク酸ブロミド、
グルタル酸クロリド、グルタル酸ブロミド、
アジピン酸クロリド、アジピン酸ブロミド、
セバシン酸クロリド、セバシン酸ブロミド、
マレイン酸クロリド、マレイン酸ブロミド、
フマル酸クロリド、フマル酸ブロミド、酒石
酸クロリド、酒石酸ブロミド、シクロヘキサ

アルケニル、シクロアルキル、アリール、ア
ルアルキルである。その具体例としては、メ
タノール、エタノール、プロパノール、イソ
プロパノール、ブタノール、イソブタノール、
ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、
2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノー
ル、ベンジルアルコール、アリルアルコール、
フェノール、クレゾール、キシレノール、エ
チルフェノール、イソプロピルフェノール、
p-ターシャリーブチルフェノール、ローオ
クチルフェノール等である。エーテル類は、
一般式 ROR^1 で表わされる。式において R, R^1 は
炭素数 1 ~ 12 個のアルキル、アルケニル、
シクロアルキル、アリール、アルアルキルで
あり、R と R^1 は同じでも異つてもよい。その
具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソ
プロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイ
ソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、
ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリル
エーテル、エチルアリルエーテル、ブチルア

リルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル等である。又、前記のハロゲン含有アルコールの内の任意の化合物も使用し得る。

(v) チタン化合物

チタン化合物は、二価、三価及び四価のチタンの化合物であり、それらを例示すると、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロルエトキシチタン、トリクロルブトキシチタン、ジクロルジエトキシチタン、ジクロルジブトキシチタン、ジクロルジフェノキシチタン、クロルトリエトキシチタン、クロルトリブトキシチタン、テトラブトキシチタン、三塩化チタン等を挙げることができる。これらの中でも、四塩化チタン、トリクロルエトキシチタン、ジクロルジブトキシチタン、ジクロルジフェノキシチタン等の四価のチタンハロゲン化合物が望ましく、特に四塩化チタンが望ましい。

触媒成分の調製法

ヤシ化合物と接触させる方法、③金属マグネシウムを該アルコキシ化合物の溶液に溶解したものに、ハロゲン化炭化水素の溶液を添加して接触させる方法、④該アルコキシ化合物とハロゲン化炭化水素を接触させた後、金属マグネシウムを加えて接触させる方法等によつて行うことができる。

なお、上記の三者の接触において、反応系に前記のグリニャール試薬を少量存在させてもよい。

該アルコキシ化合物と金属マグネシウムとの使用割合は、金属マグネシウム中のマグネシウム1原子当り、該アルコキシ化合物中のOR¹基が1個以上、特に3～5個の範囲が望ましい。例えば、X₂C(OR¹)₂で表わされるアルコキシ化合物の場合は、マグネシウム1グラム原子当り、アルコキシ化合物を0.5モル以上、特に1.5～2.5モルの範囲が望ましく、X¹C(OR¹)₃で表わされるアルコキシ化合物の場合は、1/3モル以上、特に1～5/3モルの

本発明に係る触媒成分は、金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び該アルコキシ化合物を接触させ、得られるマグネシウム含有固体に、ハロゲン含有アルコール(A成分)を接触させ、次いで電子供与性化合物(B成分)及びチタン化合物(C成分)を接触させることによつて得られる。

(ii) マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び該アルコキシ化合物の接触

三者の接触方法は特に限定するものではなく、どのような方法で行つてもよい。すなわち、①三者を同時に接触させる方法、②予め金属マグネシウムとハロゲン化炭化水素を接触させた後、或いはこれらの化合物を予め接触させることによつて得られる化合物、例えばいわゆるグリニャール試薬として知られているC₂MgCH₃、C₂MgC₂H₅、C₂MgC₃H₇、C₂MgC₄H₉、C₂Mg¹-C₄H₉、C₂MgC₆H₁₃、C₂MgC₈H₁₇、BrMgC₂H₅、BrMgC₄H₉、BrMg¹-C₄H₉、IMgC₄H₉、C₂MgC₆H₅、BrMgC₆H₅等で表わされる化合物と、該アルコ

キシ化合物が望ましい。又、ハロゲン化炭化水素は、同じくマグネシウム1グラム原子当り、1～2モルの量を使用するのが好ましい。

これらの接触反応は、接触温度0～250℃、望ましくは30～120℃、接触時間0.5～10時間の条件下、攪拌することによつて達成される。又、この反応は、先に金属マグネシウムの乾燥に使用した不活性の炭化水素、例えば炭素数4～8個の脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素の存在下で行うこともできるが、反応を効率よく行なわせるために、エーテルの存在下で行うのが望ましい。エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール等が使用し得る。

又、これらの反応を促進させる目的から、灰素、灰化アルキル或いは塩化カルシウム、

塩化銅、塩化マンガ、ハロゲン化水素等の無機ハライドを使うことができる。

このようにして反応により調製した固体は、次いでハロゲン含有アルコールと接触されるが、同一反応系でそのまま該アルコールと接触させてもよく、又該アルコールとの接触に先立つて、反応系から分離して、適当な洗浄剤、例えば前記の不活性の炭化水素で洗浄してもよく、更に必要に応じて乾燥してもよい。

(2) ハロゲン含有アルコールとの接触

上記(1)で得られたマグネシウム含有固体とハロゲン含有アルコール(A成分)との接触は、不活性媒体の存在下混合撹拌して行つてもよい。不活性媒体としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化イソアミル、ブロムベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素等が使用

する方法、⑤B成分とC成分を同時に用いて、該固体状生成物と接触させる方法が採用できる。

上記の各接触は、不活性媒体の存在下、又は不存在下に混合撹拌することにより達成される。不活性媒体としては、前記の化合物を用いることができる。

該固体状生成物とB成分及びC成分の接触は、通常0〜200℃で0.5〜20時間行なわれる。B成分の使用量は、該固体状生成物中のマグネシウム1グラム原子当り、0.05〜1.0グラムモル、望ましくは0.1〜1.0グラムモルである。又、C成分は該固体状生成物中のマグネシウム1グラム原子当り、0.1グラムモル以上、望ましくは1〜50グラムモル用いられる。

該固体状生成物とC成分との接触は2回以上行うことができる。その接触方法は上記と同じでよい。前の接触物は、必要に応じて不活性媒体で洗浄し、新たにC成分(と該媒

し得る。

両者の接触は、通常−20℃〜+150℃で0.1〜100時間行なわれる。接触が発熱を伴う場合は、最初に低温で両者を徐々に接触させ、全量の混合が終了した段階で昇温し、接触を継続させる方法も採用し得る。

A成分は、該固体中のマグネシウム1グラム原子当り、通常0.5〜2.0グラムモル、好ましくは0.1〜1.0グラムモルである。

該固体とA成分との接触により得られた固体状生成物は、次の接触に供されるが、必要に応じてその接触に先立つて前記の不活性媒体で洗浄してもよい。

(3) 電子供与性化合物及びチタン化合物との接触

該固体状生成物と電子供与性化合物(B成分)及びチタン化合物(C成分)との接触は、①該固体状生成物をB成分を接触させた後、C成分と接触させる方法、②該固体状生成物をC成分と接触させた後、B成分と接触させ

体を加え、接触させることもできる。

上記のようにして本発明に係る触媒成分は製造することができるが、該触媒成分は、必要に応じてヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素で洗浄することができ、更に必要に応じて乾燥することができる。

本発明に係る触媒成分は、ベツト(BET)法で液体窒素の吸着温度において測定した比表面積が10〜1,000 m²/g、細孔容積が0.05〜5 cm³/gであり、その粒度分布も狭くて大きさが揃っている。又、その組成は、マグネシウム1〜25重量%、チタン0.5〜1.0重量%、塩素4〜80重量%である。

オレフィンの重合触媒

本発明で得られた触媒成分は、周期表第I族ないし第Ⅱ族金属の有機化合物と組み合わせてオレフィンの単独重合又は他のオレフィンとの共重合用の触媒とする。

I族ないしⅡ族金属の有機化合物

該有機金属化合物としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛及びアルミニウムの有機化合物が使用し得る。これらの中でも特に、有機アルミニウム化合物が好適である。用い得る有機アルミニウム化合物としては、一般式 R_nAlX_{3-n} (但し、Rはアルキル基又はアール基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基又は水素原子を示し、nは $1 \leq n \leq 3$ の範囲の任意の数である。) で示されるものであり、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、ジアルキルアルミニウムモノアルコキシド及びジアルキルアルミニウムモノハイドライドなどの炭素数1ないし18個、好ましくは炭素数2ないし6個のアルキルアルミニウム化合物又はその混合物もしくは錯化合物が特に好ましい。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘ

ルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライドが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが望ましい。又、これらトリアルキルアルミニウムは、その他の有機アルミニウム化合物、例えば、工業的に入手し易いジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムハイドライド又はこれらの混合物若しくは錯化合物等と併用することができる。

又、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物も使用可能である。そのような化合物としては、例えば $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、

$(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlNAl(C_2H_5)_2$ 等を

C_2H_5

キシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロリドなどのモノアルキルアルミニウムジハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジプロピルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムモノアルコキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルア

例示できる。

アルミニウム金属以外の金属の有機化合物としては、ジエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ジエチル亜鉛等の他 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_2H_5)_3$ 等の化合物が挙げられる。

更に、有機金属化合物は、単独で用いてもよいが、電子供与性化合物と組み合わせてもよい。電子供与性化合物としては、前記触媒成分の調製時に付成分として用いられる化合物ならびどの化合物でもよく、その他有機珪素化合物からなる電子供与性化合物や、酸素、イオウ、酸素、リン等のヘテロ原子を含む電子供与性化合物も使用可能である。

有機珪素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラ(p-メチルフェノキシ)シラン、テトラベンジルオキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ

エトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリフエノキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソブトキシシラン、エチルトリフエノキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ブチルトリフエノキシシラン、イソブチルトリイソブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリフエノキシシラン、メチルトリアリルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジヘキシルオキシシラン、ジメチルジフエノキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソブトキシシラン、ジエチルジフエノキシシラン、ジブチルジイソプロポキシシラン、ジブチルジブトキシシラン、ジブチルジフエノキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジイソブチル

-メチルピロール、2,5-ジメチルピロール、イミダゾール、トルイル酸アミド、ベンゾニトリル、アセトニトリル、アニリン、パラトルイジン、オルトトルイジン、メタトルイジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、テトラメチレンジアミン、トリブチルアミン等が、イオウ原子を含む化合物として、チオフェノール、チオフェン、2-チオフェンカルボン酸エチル、3-チオフェンカルボン酸エチル、2-メチルチオフェン、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、ベンゼンスルホン酸メチル、メチルサルファイト、エチルサルファイト等が、酸素原子を含む化合物として、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、ジオキサソ、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアルミエーテル、ジフ

ジイソブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジビニルジフエノキシシラン、ジアリルジプロポキシシラン、ジフェニルジアリルオキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、クロロフェニルジエトキシシラン等が挙げられる。

ヘテロ原子を含む電子供与性化合物の具体例としては、窒素原子を含む化合物として、2,2,4,6-テトラメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、2,6-ジエチルピペリジン、2,6-ジイソプロピルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、2,5-ジエチルピロリジン、2,5-ジイソプロピルピロリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、1,2,4-トリメチルピペリジン、2,5-ジメチルピペリジン、ニコチン酸メチル、ニコチン酸エチル、ニコチン酸アミド、安息香酸アミド、2

フェニルエーテル、アニソール、アセトフェノン、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、2-フルアル酸エチル、2-フルアル酸イソアミル、2-フルアル酸メチル、2-フルアル酸プロピル等が、リン原子を含む化合物として、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスファイト、トリベンジルホスファイト、ジエチルホスフエート、ジフェニルホスフエート等が挙げられる。

これら電子供与性化合物は、二種以上用いてもよい。又、これら電子供与性化合物は、有機金属化合物を融媒成分と組合せて用いる際に用いてもよく、予め有機金属化合物と接触させた上で用いてもよい。

本発明に係る融媒成分に対する有機金属化合物の使用量は、該融媒成分中のチタン1グラム原子当り、通常1~2000グラムモル、特に20~500グラムモルが望ましい。

又、有機金属化合物と電子供与性化合物の比率は、電子供与性化合物1モルに対して有機金

炭化合物がアルミニウムとして0.1~4.0、好ましくは1~2.5グラム原子の範囲で与えられる。

オレフィンの重合

上記のようにして得られた触媒成分と有機金属化合物(及び電子供与性化合物)からなる触媒は、炭素数2~10個のモノオレフィンの単独重合又は他のモノオレフィン若しくは炭素数3~10個のジオレフィンとの共重合の触媒として有用であるが、特に α -オレフィン、特に炭素数3ないし6個の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキサセン等の単独重合又は上記の α -オレフィン相互及び/又はエチレンとのランダム及びブロック共重合の触媒として極めて優れた性能を示す。

重合反応は、気相、液相のいずれでもよく、液相で重合させる場合は、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサセン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサセン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性

本発明に係る触媒成分を用いた重合触媒は、重合活性及び立体規則性が高く、得られたオレフィン重合体粉末は嵩密度が高い。又、この重合体粉末は流動性に富んでいる。

実施例

本発明を実施例及び応用例により具体的に説明する。なお、例におけるパーセント(%)は特に断らない限り重量による。

触媒成分のPSDIは、触媒成分の粒度分布をマルバーン社製、MALVERN 3600 パーティクルサイザーで測定し、その結果から次式により計算した値である。

$$PSDI = \log \frac{\text{累積重量90\%の粒径}}{\text{累積重量10\%の粒径}}$$

ポリマー中の結晶性ポリマーの割合を示すヘブタン不溶分(以下HIと略称する。)は、改良型ソックスレー抽出器で酢酸ロ-ヘブタンにより6時間抽出した場合の残量である。メルトフローレイト(MFR)はASTM-D1238に従

炭化水素中及び液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常-80℃~+150℃、好ましくは40~120℃の範囲である。重合圧力は、例えば1~60気圧でよい。又、得られる重合体の分子量の調節は、水素若しくは他の公知の分子重調節剤を存在せしめることにより行なわれる。又、共重合においてオレフィンに共重合させる他のオレフィンの量は、オレフィンに対して通常3.0重量%迄、特に0.3~1.5重量%の範囲で与えられる。本発明に係る触媒系による重合反応は、連続又はバッチ式反応で行ない、その条件は通常用いられる条件でよい。又、共重合反応は一段で行つてもよく、二段以上で行つてもよい。

発明の効果

本発明で得られた触媒成分は、ポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレン、エチレンとプロピレンとのランダム共重合体及びエチレンとプロピレンとのブロック共重合体を製造する場合の触媒成分として有効である。

つて測定した。又、密度はASTM-D1895-69メソッドAに従つて測定した。

ポリマー中の粒度分布は、W.8.タイラー社規格の機軸篩を用いて測定し、その粒度分布を示す指標としてPSDI値を用いた。

実施例1

マグネシウム含有固体の調製

凝縮冷却器をつけた1Lの反応容器に、窒素ガス雰囲気下で、チップ状の金属マグネシウム(純度99.5%、平均粒径1.6 μ)12.8g(0.53モル)及びロ-ヘキサセン25.0mlを入れ、68℃で1時間攪拌後、金属マグネシウムを取出し、65℃で減圧乾燥するという方法で予備活性化した金属マグネシウムを得た。

次に、この金属マグネシウムに、オルトギ酸エチル[HC(OC₂H₅)₂] 8.8ml(0.53モル)及び促進剤としての1.0%のヨウ素のヨウ化メチル溶液を0.5ml加えた懸濁液を55℃に保ち、さらにロ-ヘキサセン10.0mlにロ-ブチルクロライド8.0ml(0.8モル)を溶解した溶液を、

最初5 ml滴下し、50分間攪拌後、80分間で残りの溶液を滴下した。攪拌下70℃で4時間反応を行い、固体状の反応生成物を得た。

この反応生成物を50℃のn-ヘキサン各300 mlで6回洗浄し、60℃で1時間減圧乾燥し、白色の粉末からなるマグネシウム含有固体を55.6 g回収した。この固体はマグネシウムを22.5%、塩素を34.0%それぞれ含有していた。

2.2.2 - トリクロロエタノールとの接触

遠流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを取付けた300 mlの反応容器に、鹽素ガス雰囲気下マグネシウム含有固体6.3 g及びn-ヘプタン50 mlを入れ懸濁液とし、室温で攪拌しながら2,2,2-トリクロロエタノール20 ml(0.02ミリモル)とn-ヘプタン11 mlの混合溶液を滴下ロートから30分間で滴下し、更に80℃で1時間攪拌した。得られた固体を尹別し、室温のn-ヘキサン各100 mlで4回洗浄し、更にトルエン各100 mlで2回洗浄して固体成分を得た。

実施例 2

マグネシウム含有固体の調製

実施例1と同様にして8.3 gの金属マグネシウムを活性化した。次に、この金属マグネシウムに、n-ブチルエーテル140 ml及び10%のヨウ素のヨウ化メチル溶液を0.5 ml加えた懸濁液を55℃に保ち、更にn-ブチルエーテル50 mlにn-ブチルクロライド38.5 mlを溶解した溶液を50分間で滴下した。攪拌下70℃で4時間反応を行つた後、反応液を55℃に保持した。

次いで、この反応液に $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 55.7 mlを1時間で滴下した。このとき、固体の生成が認められた。滴下終了後、60℃で15分間反応を行ない、反応生成固体をn-ヘキサン各300 mlで6回洗浄し、室温で1時間減圧乾燥し、マグネシウムを19.0%、塩素を28.9%含むマグネシウム含有固体31.6 gを回収した。

2.2.2 - トリクロロエタノールとの接触

上記で得られたマグネシウム含有固体6.3 g

た。

四塩化チタン及びフタル酸ジn-ブチルとの接触

上記の固体成分にトルエン40 mlを加え、更に四塩化チタン/トルエンの体積比が $3/2$ となるように四塩化チタンを加えて90℃に昇温した。攪拌下、フタル酸ジn-ブチル2 mlとトルエン5 mlの混合溶液を5分間で滴下した後、120℃で2時間攪拌した。得られた固体状物質を90℃で尹別し、トルエン各100 mlで2回、90℃で洗浄した。更に、新たに四塩化チタン/トルエンの体積比が $3/2$ となるように四塩化チタンを加え、120℃で2時間攪拌した。得られた固体状物質を110℃で尹別し、室温の各100 mlのn-ヘキサンにて7回洗浄して触媒成分5.5 gを得た。

この触媒成分の比表面積は $293 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、チタンを1.95%、マグネシウムを24.1%、塩素を70.8%含有していた。又、この触媒成分の平均粒径は $2.3 \mu\text{m}$ 、PSDIは0.51であつた。

を用いた以外は、実施例1と同様にして固体成分を得た。

四塩化チタン及びフタル酸ジn-ブチルとの接触

上記で得られた固体成分を用いた以外は、実施例1と同様にして四塩化チタン及びフタル酸ジn-ブチルと接触し、比表面積 $285 \text{ m}^2/\text{g}$ 、チタン含有量20.1%、マグネシウム含有量24.2%、塩素含有量71.0%、平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ 、PSDI 0.32の触媒成分を得た。

実施例 3～8

$\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ の代わりに、下記に示すアルコキシ化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、下記に示す組成と物性を有する触媒成分を得た。

実施例	アルコキシ化合物	チタン含有量 (%)	平均粒径 (μm)	PSDI
3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2.1	29	0.38
4	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1.9	17	0.45
5	$\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2.5	7	0.32
6	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	1.7	13	0.40
7	$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2.4	18	0.37
8	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2.3	17	0.36

実施例9～12

2,2,2-トリクロルエタノールの代わりに、下記に示すハロゲン含有アルコールを用いた以外は、実施例1と同様にして、下記に示す組成と物性を有する触媒成分を得た。

実施例	ハロゲン含有 アルコール	チタン含有量 (%)	平均粒径 (μm)	PSDI
9	1,1,1-トリクロル-2- プロパノール	2.7	2.7	0.39
10	2,2-ジクロルエタノール	3.0	2.1	0.40
11	p-クロルフェノール	2.1	2.4	0.41
12	1-ブロム-2-ブタノ- ール	2.5	2.4	0.50

実施例13～15

2,2,2-トリクロルエタノール(TCE)の使用量を、下記の通りに変化させた以外は、実施例1と同様にして、下記に示す組成と物性を有する触媒成分を得た。

更にn-ブチルエーテル5.0mlにn-ブチルクロライド3.85mlを溶解した溶液を50分間で滴下した。撹拌下70℃で1.5時間反応を行った後、反応液を23℃に保った。

次いで、この反応液に $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 5.57mlを30分間で滴下した。滴下終了後、23℃で30分間保持し、1時間掛けて50℃迄昇温した。更に50℃で1時間保持した後、80℃迄1時間掛けて昇温し、80℃にて2時間反応を行なった。反応生成物をn-ヘキサン各300mlで60℃にて6回洗浄し、室温で1時間減圧乾燥してマグネシウム含有固体を3.89g回収した。

上記で得られたマグネシウム含有固体4.5gを用いた以外は、実施例1と同様にして2,2,2-トリクロルエタノールと接触させた後、更に、フタル酸ジ-n-ブチルの使用量を3mlとした以外は、実施例1と同様にして四塩化チタン及びフタル酸ジ-n-ブチルと接触し、チタン1.87g、マグネシウム2.43g、塩素7.06gを含

実施例	TCE使用量 (ml)	チタン含有量 (%)	平均粒径 (μm)	PSDI
13	1	1.7	2.3	0.38
14	4	2.8	2.9	0.46
15	6	3.3	3.1	0.53

実施例16, 17

フタル酸ジ-n-ブチルの代わりに、下記に示す電子供与性化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、下記に示す組成と物性を有する触媒成分を得た。

実施例	電子供与性化合物	チタン含有量 (%)	平均粒径 (μm)	PSDI
16	安息香酸エチル	1.9	2.2	0.32
17	p-クレゾール	2.2	2.3	0.32

実施例18

実施例1と同様にして8.3gの金属マグネシウムを活性化した。次に、この金属マグネシウムに、n-ブチルエーテル14.0ml及び $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ のn-ブチルエーテル溶液(1.75mol/l)2mlを加えた懸濁液を60℃に保ち、

有する触媒成分を得た。この触媒成分の比表面積は $308\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.31\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均粒径は $2.3\text{ }\mu\text{m}$ 、PSDIは0.32であつた。

実施例19

実施例18と同様にして、金属マグネシウム、n-ブチルクロライド及び $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を反応させた反応液を25℃に冷却した。反応生成物を分離することなく、この反応液に2,2,2-トリクロルエタノール9.8mlを30分間で滴下した。更に、80℃で1時間反応させた後、実施例18と同様にして四塩化チタン及びフタル酸ジ-n-ブチルと接触し、チタン1.87g、マグネシウム2.43g、塩素6.98gを含有する触媒成分を得た。この触媒成分の比表面積は $247\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.39\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、平均粒径は $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、PSDIは0.52であつた。

実施例20

実施例19において、 $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を反応させた後、反応液を25℃に冷却し、静置した。上

遊液（ローブチルエーテル）を除去した後、ローブタン250 μ mを加え、実施例19と同様にして、2,2,2-トリクロロエタノールと接触した。更に、実施例18と同様にして、四塩化チタン及びフタル酸ジローブチルと接触し、チタン1.93%、マグネシウム2.43%、塩素7.03%を含有する触媒成分を得た。この触媒成分の比表面積は246 m^2/g 、細孔容積は0.32 cm^3/g であり、平均粒径は2.4 μm 、PSDIは0.45であつた。

比較例1

2,2,2-トリクロロエタノールとの接触を行なわなかつた以外は、実施例1と同様にして触媒成分を得た。この触媒成分は、チタン含有量1.3%、平均粒径1.7 μm 、PSDI0.38であつた。

比較例2

2,2,2-トリクロロエタノールとの接触を行なわなかつた以外は、実施例5と同様にして触媒成分を得た。この触媒成分は、チタン含有量

149 μm 未満	0%	420～590 μm	28.3%
149～250 μm	0.10%	590～840 μm	86.3%
250～350 μm	0.34%	840～1000 μm	9.45%
350～420 μm	0.97%	1000～1680 μm	99.8%
		1680 μm を超えるもの	100%

又、そのPSDI値は0.27であつた。

応用例2～22

実施例1で得られた触媒成分に代えて実施例2～20及び比較例1、比較例2で得られた触媒成分を用いた以外は、応用例1と同様にしてプロピレンの重合を行つた。但し、応用例18～20においては、プロピレンの重合時に用いるPES溶液の使用量を2 ml とした。それらの結果は下記の通りであつた。

3.3%、平均粒径6 μm 、PSDI0.32であつた。

応用例1

攪拌機を取付けた1.5 L のステンレス製オートクレーブに、窒素ガス雰囲気下、実施例1で得られた触媒成分1.11 g 、ローブタン1 L 中に0.1モルのトリエチルアルミニウム（以下TEALと称する。）を含む溶液4 ml 及びローブタン1 L 中に0.04モルのフェニルトリエトキシシラン（以下PESと称する。）を含む溶液1 ml を混合し5分間保持したものを入れた。次いで、分子重制御剤としての水素ガス300 ml 及び液体プロピレン1 L を圧入した後、反応系を70℃に昇温して、1時間プロピレンの重合を行つた。重合終了後、未反応のプロピレンをバースし、HI97.0%、MFR2.1 $\text{g}/10$ 分、高密度0.40 g/cm^3 の白色のポリプロピレン粉末を22.9 g 〔Kc（触媒成分1 g 当りのポリマー生成 g 量）=20.600〕得た。得られたポリマーの粒度分布（累積値）は下記の通りであつた。

応用例	触媒成分	Kc ($\text{g}/\text{g-cat}$)	HI (%)	MFR ($\text{g}/10$ 分)	高密度 (g/cm^3)	PSDI
2	実施例2	20700	97.2	5.1	0.40	0.27
3	“3	17600	96.3	4.8	0.40	0.36
4	“4	18600	96.8	5.3	0.39	0.40
5	“5	19000	95.5	4.2	0.41	0.30
6	“6	15300	95.7	2.3	0.38	0.37
7	“7	15900	96.2	4.6	0.38	0.35
8	“8	15500	96.3	4.4	0.40	0.34
9	“9	17200	97.1	5.7	0.36	0.35
10	“10	18100	96.8	5.1	0.38	0.40
11	“11	19900	97.0	5.3	0.39	0.39
12	“12	16400	96.9	4.6	0.39	0.39
13	“13	19200	97.0	4.2	0.40	0.35
14	“14	20700	96.5	4.3	0.41	0.40
15	“15	18800	96.3	5.8	0.39	0.52
16	“16	11800	95.3	2.2	0.37	0.30
17	“17	14500	95.7	5.2	0.38	0.31
18	“18	21700	97.2	5.6	0.40	0.27
19	“19	16000	97.4	5.3	0.40	0.45
20	“20	17200	97.0	5.5	0.40	0.45
21	比較例1	15200	97.0	5.7	0.32	0.65
22	“2	9200	95.4	4.9	0.39	0.30

応用例23、24

応用例1のプロピレンの重合において、フェニルトリエトキシシランの代わりに、安息香酸エチル（応用例23）、2,2,5,5-テトラメチルペビリジン（応用例24）を用いた以外は、応用例1と同様にしてプロピレンの重合を行った。それらの結果を下記に示す。

応用例	Kc (g/g-cat)	HI (%)	MFR (g/10分)	嵩密度 (g/cm ³)	PSDI
23	12400	95.2	8.1	0.37	0.52
24	10800	96.1	6.2	0.39	0.52

応用例25, 26

応用例18のプロピレンの重合において、PEB溶液のみの使用に代えて、PEB溶液及び安息香酸エチルのローヘプタン溶液（安息香酸エチル濃度0.04モル/ℓ）を下記に示す量使用した以外は、応用例18と同様にしてプロピレンの重合を行った。

応用例	PEB溶液 (ml)	安息香酸エチル溶液 (ml)
25	1.6	0.4
26	0.8	1.2

重合結果は下記の通りであつた。

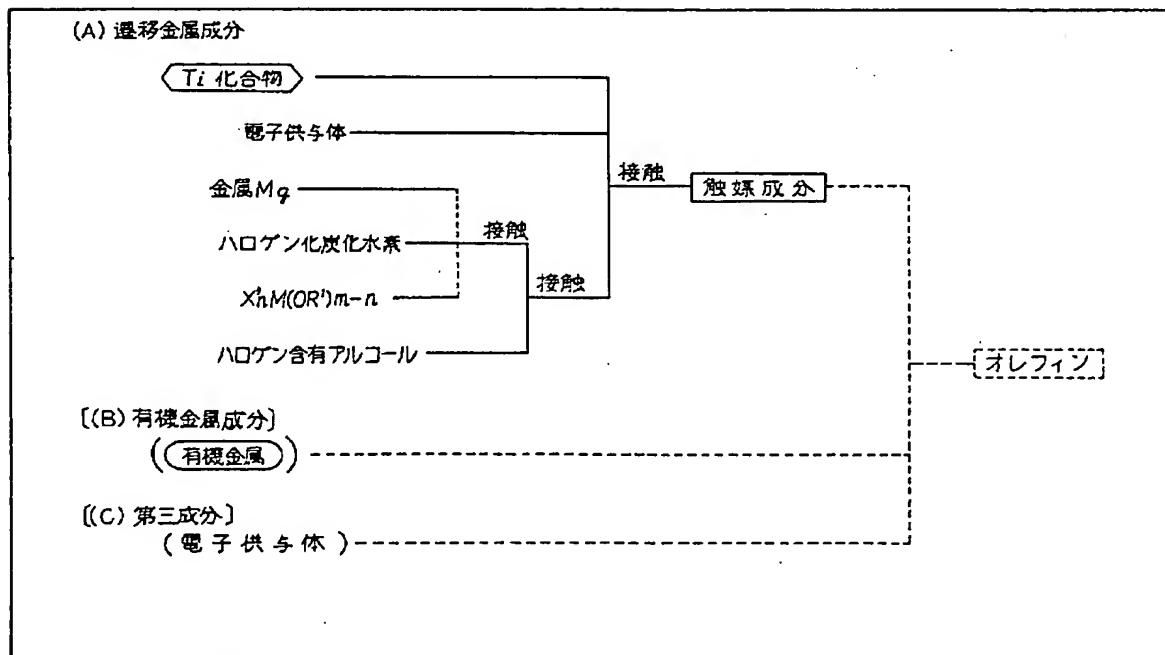
応用例	Kc (g/g-cat)	HI (%)	MFR (g/10分)	嵩密度 (g/cm ³)	PSDI
25	17600	96.5	5.3	0.40	0.29
26	14900	96.0	6.2	0.41	0.30

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を示すフローチャート図である。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫
代理人 平 石 利 子

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成6年(1994)6月21日

【公開番号】特開昭63-264607
 【公開日】昭和63年(1988)11月1日
 【年通号数】公開特許公報63-2647
 【出願番号】特願昭62-300072
 【国際特許分類第5版】
 C08F 4/658 MFG 9053-4J
 10/00

手 続 補 正 書

平成5年6月19日

特許庁長官 麻 生 滋 殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第300072号
2. 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分の製造法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号
 名 称 東 燃 株 式 会 社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号
 虎ノ門千代田ビル 電話(3504)1894番
 氏 名 弁護士(7179) 内 田 明

(ほか3名)

5. 補正命令の日付 自発補正
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- (3) 図 面

8. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書第4頁第18行の「素、」を「素及び」と訂正する。
- (3) 同第5頁第9行の「個体」を「固体」と、同頁第12行の「担体」を「触媒成分」とそれぞれ訂正し、同頁第9行の「(へ)」と「チタン」の間に「一般式 $TiX_n(OR)_n$ 。(但し、Xはハロゲン原子、Rは炭化水素基を示し、 $0 < n \leq 4$ である。)のハロゲン化」を挿入する。
- (4) 同第6頁第15行の「よい。」と「以下」の間に「更に、nが2以上のときは、X'は同じでも異ってもよい。」を挿入する。
- (5) 同第7頁第10行の「 $C(C_2H_5)_n$ 」を「 $C(OC_2H_5)_n$ 」と訂正する。
- (6) 同第8頁第12行の「 $RSi(OR')_3$ 」を「 $X'Si(OR')_3$ 」と、同頁第17行の「 $C\#Si(OC_2H_5)_3$ 」を「 $C\#Si(OC_2H_5)_2$ 」と、同頁第18行の「 $R_3Si(OR')_3$ 」を「 $X'_3Si(OR')_3$ 」とそれぞれ訂正する。

添付

れぞれ訂正する。

- (7) 同第9頁第3行の「 $\text{CH}_3\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 」を「 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 」と、「 $\text{R}_2\text{SiOR}'$ 」を「 $\text{X}'_2\text{SiOR}'$ 」と、同頁第5行の「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 」を「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 」とそれぞれ訂正する。

- (8) 同第19頁第5行の「チタン化合物」を「ハロゲン化チタン化合物」と、同頁第6行～第7行の「チタン化合物であり、」を「ハロゲン化チタン化合物（以下、チタン化合物という。）は、一般式 $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$ で表わされる。この式において、Xは塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、Rは好ましくは炭素数1～8個のアルキル基、アリール基等の炭化水素基を示す。又、nは $0 < n \leq 4$ の範囲の任意の数である。」と、同頁第17行～第18行の「四価・・・ハロゲン化物」を「化合物」とそれぞれ訂正し、同頁第13行～第14行の「、テトラ・・・チタン」を削除する。

- (9) 同第30頁第10行の「(ホ)成分」を「B成分」と訂正する。

- (10) 同第39頁第15行の「20 ml」を「20 ml」と訂正する。

- (11) 同第42頁下から第3行の「 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 」を「 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 」と訂正する。

- (12) 第1図を別紙の通り訂正する。

<別紙>

特許請求の範囲

(イ) 金属マグネシウム、

(ロ) 一般式 RX で表わされるハロゲン化炭化水素及び

〔但し、Rは炭素数1～20個のアルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、Xはハロゲン原子を示す。〕

(ハ) 一般式 $\text{X}'_m\text{M}(\text{OR}')_{4-m}$ の化合物

〔但し、X'は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20個の炭化水素基、Mは酸素、炭素、アルミニウム、珪素又は磷原子、R'は炭素数1～20個の炭化水素基、mはMの原子価、 $m > n \geq 0$ を示す。〕

を接触させることによって得られるマグネシウム含有固体

を、(ニ)ハロゲン含有アルコールと接触させ、

次いで(ホ)電子供与性化合物及び(ハ)一般式 $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$ 〔但し、Xはハロゲン原子、Rは炭化水素基を示し、 $0 < n \leq 4$ である。〕のハ

ロゲン化チタン化合物と接触させることからなるオレフィン重合用触媒成分の製造方法。

第 1 図

